

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-049613

(43)Date of publication of application : 23.03.1982

(51)Int.Cl.

C08G 59/68

C08F 4/00

C08G 8/00

C08G 63/10

C08G 65/02

(21)Application number : 55-124345

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 08.09.1980

(72)Inventor : MORIO KAZUHIKO  
MURASE HISASHI

## (54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** The titled composition suitable as an adhesive, quickly curable under heating, comprising a cationic polymerizable organic substance and a phosphorus atom-containing Lewis acid or a phosphonium salt of a strong acid in a specific ratio.

**CONSTITUTION:** (A) 100Pts.wt. cationic polymerizable organic substance (e.g., epoxy resin, etc.) is blended with (B) 0.1W15pts.wt. Lewis acid consisting of a cation having one or more phosphorus atoms and no aromatic group and a nonnucleophilic anion (e.g., BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.) shown by the formula MQ<sub>m</sub> (M is B, P, Sb, etc.; Q is halogen, e.g., F, etc.; m is 1W6) or phosphonium salt of a strong acid, and the blend is heated to give a cured material. The addition of (C) 0.1W25pts.wt. curing accelerator selected from the group consisting of a nucleophilic reagent (e.g., thiophenol, etc.), an organometallic compound (e.g., copper, etc.) and a metallic salt of an organic acid can further shorten the curing time.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開

昭57-49613

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/68  
C 08 F 4/00  
C 08 G 8/00  
63/10  
65/02

識別記号

庁内整理番号  
7342-4 J  
7823-4 J  
6946-4 J  
7919-4 J  
6911-4 J

⑰ 公開 昭和57年(1982)3月23日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑱ 熱硬化性組成物

⑲ 特 願 昭55-124345

⑳ 出 願 昭55(1980)9月8日

㉑ 発 明 者 森尾和彦

東京都荒川区東尾久7丁目2番  
35号旭電化工業株式会社内

㉒ 発 明 者 村瀬久

東京都荒川区東尾久7丁目2番  
35号旭電化工業株式会社内

㉓ 出 願 人 旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番  
35号

㉔ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. (1) 陽イオン重合性有機物質と、  
(2) リン原子を1個以上有するルイス酸又は強酸のホスホニウム塩とを含有する熱硬化性組成物。
2. ホスホニウム塩が、リン原子を1個有し芳香族基を有しない陽イオンと、非求核性陰イオンとから構成されているルイス酸又は強酸のホスホニウム塩である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。
3. ホスホニウム塩が、リン原子を2個以上有する陽イオンと非求核性陰イオンとから構成されているルイス酸又は強酸のホスホニウム塩である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。
4. 非求核性陰イオンが一般式  $MQ_m$  (式中 M は B, P, Sb, As, Fe, Al, Cr, Mn, Ti,

Os から選ばれる原子、Q はハロゲン原子、m は 1 ~ 6 の数) で示される陰イオンである特許請求の範囲第2項又は第3項記載の熱硬化性組成物。

5. ハロゲン原子がフッ素である特許請求の範囲第4項記載の熱硬化性組成物。
6. (1) 陽イオン重合性有機物質 100 重量部と、  
(2) リン原子を1個以上有するルイス酸又は強酸のホスホニウム塩 0.1 ~ 15 重量部とを含有する特許請求の範囲第1 ~ 5 項記載の熱硬化性組成物。
7. 陽イオン重合性有機物質がエポキシ樹脂である特許請求の範囲第1 ~ 6 項記載の熱硬化性組成物。
8. (1) 陽イオン重合性有機物質と、  
(2) リン原子を1個以上有するルイス酸又は強酸のホスホニウム塩と、  
(3) 親核性試薬、有機金属化合物及び有機酸の金属塩からなる群から選ばれた硬化促進剤

とを含有する熱硬化性組成物。

9. ホスホニウム塩が、リン原子を1個有し芳香族基を有しない陽イオンと、非求核性陰イオンとから構成されているルイス酸又は強酸のホスホニウム塩である特許請求の範囲第8項記載の熱硬化性組成物。
10. ホスホニウム塩が、リン原子を2個以上有する陽イオンと、非求核性陰イオンとから構成されているルイス酸又は強酸のホスホニウム塩である特許請求の範囲第8項記載の熱硬化性組成物。
11. 非求核性陰イオンが一般式  $MQ_m$  (式中MはB, P, Sb, As, Se, Al, Cr, Mn, Ti, Cdから選ばれる原子、Qはハロゲン原子、mは1~6の数)で示される陰イオンである特許請求の範囲第9項又は第10項記載の熱硬化性組成物。
12. ハロゲン原子がフッ素である特許請求の範囲第11項記載の熱硬化性組成物。
13. (1) 陽イオン重合性有機物質100重量部と、

(2) リン原子を1個以上有するルイス酸又は強酸のホスホニウム塩0.1~15重量部と、

(3) 親核性試薬、有機金属化合物及び有機酸の金属塩からなる群から選ばれる硬化促進剤0.1~25重量部

とを含有する特許請求の範囲第8~12項記載の熱硬化性組成物。

14. 陽イオン重合性有機物質がエポキシ樹脂である特許請求の範囲第8~13項記載の熱硬化性組成物。

#### 8. 発明の詳細な説明

本発明は熱硬化性組成物に関する。詳しくは、本発明はカチオン重合可能な有機物質を短時間に重合し、良好な硬化物を得るための潜在性に優れた熱硬化性組成物に関する。

カチオン重合触媒、とりわけエポキシ樹脂の硬化触媒は現在まで数多く知られている。かかるエポキシ樹脂触媒は、常温での可使時間が長く、しかも加熱すると短時間、具体的には数分

- 5 -

以内に硬化するものが理想的であるが、現在まで多くの場合二液方式に依らざるを得なかつた。また潜在性の硬化触媒としてよく知られているアミン- $BF_3$ 錯体(たとえばモノエチルアミン $BF_3$ )は加熱により硬化を開始するが、そのためには高温に1~8時間保つことが必要である。さらに改良型としてホワイト(W. E. White)の米国特許第3,565,861号にはアミン- $BF_3$ 錯体が述べられているが、同様に高温での硬化性は十分であるとは言えない。ところで、クリグエロ(J. V. Crivello)の日本特許公開公報昭和54年102394号にはある種の芳香族ホスホニウム塩は適当な還元剤の存在下、高温で比較的速やかにエポキシ樹脂を硬化せしめることが可能であることが記述されている。しかるに、これらの芳香族ホスホニウム塩は安定性には優れるが、合成が容易でないばかりか、硬化に際してかなりの高温を要するのが一般的である。

本発明者らは、先の出願において芳香族置換スルホニウム塩と脂肪族置換スルホニウム塩の

安定性と触媒能の相違について示したが、一般的にオニウム塩はその陽イオン性原子に隣接して芳香族置換基を有すると、熱的安定性は増加するが、逆にカチオン重合の加熱型触媒としての反応性は低下することがいえる。

さらに脂肪族ホスホニウム塩の場合は分子設計の許容範囲が大きく、そのために置換基を変化させて比較的自由に活性温度を選択することが可能である。

本発明者らは、エポキシ樹脂硬化触媒について広範に検討を進めるうち、リン原子に隣接し $BF_3$ 混成の炭素原子を有するホスホニウム塩は芳香族基を有するホスホニウム塩に較べて触媒活性が好ましく、しかも可使時間をあまり損なうことなく加熱すると速やかにエポキシ樹脂をはじめとするカチオン重合性有機物質の硬化物を得ることができることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、(1)陽イオン重合性有機物質と、(2)リン原子を1個以上有するルイス酸又は

- 5 -

- 6 -

強酸のホスホニウム塩とを含有する熱硬化性組成物、あるいは(1)陽イオン重合性有機物質と、(2)リン原子を1個以上有するルイス酸又は強酸のホスホニウム塩と、(3)親核性試薬、有機金属化合物及び有機酸の金属塩からなる群から選ばれた硬化促進剤とを含有する熱硬化性組成物を提供するものである。上記リン原子とはカチオン性リン原子であるものをいう。

本発明に用いられる陽イオン重合性有機物質(1)としては、酸重合性又は酸硬化性有機物質、とりわけエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

本発明に使用されるエポキシ樹脂とは従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。ここで芳香族エポキシ樹脂として特に好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール又はそのアルキレンオキシサイド付加体のポリグリシジルエーテルであつて、例えばビスフェノールA又はそのアルキレンオキシサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によつて製造さ

れるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂が挙げられる。また脂肪族エポキシ樹脂として特に好ましいものとしては少なくとも1個の脂環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセン又はシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによつて得られるシクロヘキセンオキシサイド又はシクロペンテンオキシサイド含有化合物がある。ポリグリシジルエーテルの代表例としては、水素添加ビスフェノールA又はそのアルキレンオキシサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によつて製造されるグリシジルエーテルが挙げられる。

さらに脂肪族エポキシ樹脂として特に好ましいものは脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキシサイド付加体のポリグリシジルエーテルがあり、その代表例としては、1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロ

- 7 -

ピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキシサイド(エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド)を付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテルが挙げられる。さらに脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール又はこれらにアルキレンオキシサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル等も希釈剤として配合する事ができる。

本発明の陽イオン重合性有機物質としてはこれらの芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂又は脂肪族エポキシ樹脂を単独でも使用することができるが、所望の性能に応じて適当に配合することが望ましい。

本発明の陽イオン重合性有機物質として使用可能なその他の酸重合性または酸硬化性有機物質としてはエビスルフィド樹脂、環状エーテル、

- 8 -

ラクトン、ビニルエーテル、フェノールノボラック樹脂等の有機物質が挙げられる。かかる陽イオン重合性有機物質は単独或いは二種以上の混合物として使用できる。

本発明に用いられるホスホニウム塩(2)としては、リン原子を1個有し芳香族基を有しない陽イオンと、非求核性陰イオンとから構成されているルイス酸又は強酸のホスホニウム塩(2-1)、リン原子を2個以上有する陽イオンと非求核性陰イオンとから構成されているルイス酸又は強酸のホスホニウム塩(2-2)等が好ましく用いられる。

上記非求核性陰イオンとして好ましいものは一般式  $MQ_m$  [1]

(式中Mは、B, P, Sb, As, Fe, Al, Cr, Mn, Ti, Cd から選ばれる原子、Qはハロゲン原子、mは1~6の数)

で示される陰イオンであり、例えば、テトラフルオロボレート( $BF_4^-$ )、ヘキサフルオロホスフェート( $PF_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモネー

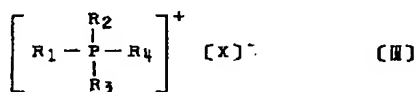
- 9 -

- 10 -

ト ( $\text{SbF}_6^-$ )、ヘキサクロロアンチモネート ( $\text{SbCl}_6^-$ )、ヘキサフルオロアルセネート ( $\text{AsF}_6^-$ ) 等が挙げられる。

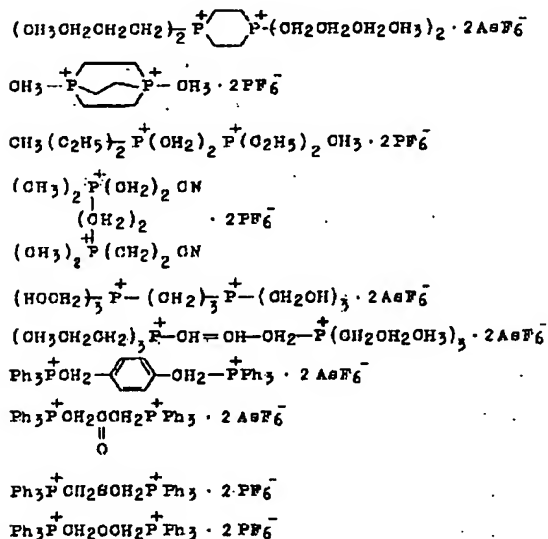
さらに一般式  $\text{MQ}_m\text{-1OH}$  (II) (式中 M, Q, m は上記に同じ) で示される陰イオンも用いることができる。さらに他の非求核性陰イオンとしては過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ )、トリフルオロメチル亜硫酸イオン ( $\text{OF}_3\text{SO}_3^-$ )、フルオロスルホン酸イオン ( $\text{FSO}_3^-$ )、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン等が挙げられる。

上記ホスホニウム塩 (2-1) としては一般式



(式中  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  は同一又は相異なる置換又は非置換の脂肪族基で  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  の少なくとも一つはリン原子に隣接する  $\text{sp}^3$  混成の炭素原子を有する。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  のうち2つが P を含む環を形成していてもよく、又  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  は不飽和結

- 11 -



等の化合物を挙げることができる。

こうしたホスホニウム塩は比較的容易に合成され、例えば対応する第三ホスフィンにアルキルハライドと反応させハロゲン陰イオンを有するスルホニウム塩を合成し、しかる後に  $\text{HMQm}$ ,  $\text{NaMQm}$ ,  $\text{KMQm}$ ,  $\text{NH}_4\text{MQm}$  (M, Q, m は上記に同じ)

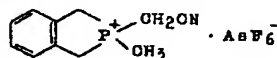
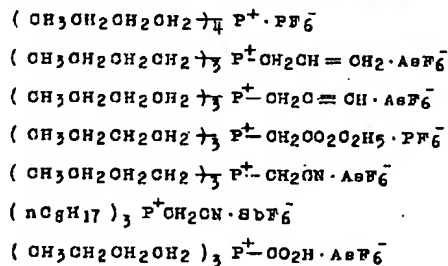
- 13 -

特開昭57-49613(4)

合、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン基、エステル基、ケトン基、エーテル基等の官能基を含むことができる。X は非求核性陰イオンである。)

で示される一群の化合物を挙げることができる。

上記一般式 (III) で示される化合物としては



等を挙げることができる。

さらにホスホニウム塩 (2-2) としては

- 12 -

等の試薬により陰イオン交換を実施しても得られるし、あるいは直接的に第三ホスフィンにトリエチルオキソニウムテトラフルオロボレートのごときメールワイン試薬を反応させることにより好収率で合成することが可能である。

本発明に用いられる硬化促進剤 (3) としてはチオフェノール、ペンタクロロチオフェノール等のチオフェノール及びその誘導体、チオサリチル酸、安息香酸、酢酸、ステアリン酸、クエン酸等の塩基性の弱い親核性試薬、Cu, Co, Sn などの有機金属化合物又はこれらの金属と有機酸との塩が用いられる。

本発明の熱硬化性組成物は陽イオン重合性有機物質 (1) 100 重量部に対して 0.1 乃至 1.5 重量部、より好ましくは 1 乃至 10 重量部のホスホニウム塩 (2) を用いることが好ましい。かかる組成物は一般に 25℃ の粘度で 1 乃至 1,000,000 センチポイズの液状もしくは粉末または固体の状態であるが、50℃ 乃至 250℃ に加熱することにより、30 分以内に硬化反応が起こり非

粘着性の硬化物を得ることができる。さらに第三の成分として0.1乃至2.5重量部の硬化促進剤(3)を並用することにより、硬化時間を短縮することができる。

本発明の組成物には、さらにカチオン重合を損なわない範囲で積沢のための溶剤や改質のための非反応性の樹脂やプレポリマーを配合することができる。また例えば電気特性を改良する目的などのため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリオールを混合するのによい。

本発明の組成物はさらに顔料、染料、増量剤、難燃剤、静電防止剤、ゲル化防止剤、密着性改良剤、流れ調整剤、界面活性剤などと混合しても用いられる。これらの添加剤の量は機能と硬化性のバランスで決められるが、こうした組成物は金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等に使用することができる。

本発明の具体的な用途としては、例えば保護、ツヤ出しワニス、インキ、接着剤、絶縁材料、

- 15 -

れ150℃に加熱したところ約10分で非粘着性の硬化物が得られた。

#### 実施例 2

実施例 1 に準じ、さらに3重量部の安息香酸またはクエン酸を添加し150℃で加熱したところ硬化性は改良され、いずれも約2.5分以内に硬化の固型物質が得られた。また3重量部のペンタクロロチオフェノールを促進剤として使用した場合には約5分で固型物を与えた。

#### 実施例 3

実施例 1 に準じ、さらに3重量部の安息香酸(II)を添加し、170℃で加熱したところ約1分でゲル化が起こり固状物が得られた。

#### 実施例 4

製造例 1 で得られたホスホニウム塩 3 重量部と EP-4100 (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、旭電化工業製) 100 重量部を混合し、約 1 g を 2 ml 容のガラス製サンプルビンにとり 190℃で加熱したところ約 90 分でゲル化が起こり、固状物質が得られた。

特開昭 57-49613 (5)

成形材料、注塑材料、ガラス繊維含浸テープなどを挙げることができる。

以下実施例によつて本発明の有効性を更に具体的に説明するが本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に制約されるものではない。

#### 製造例 1

トリブチルホスフィン 12 g とクロルアセトニトリル 5 g をベンゼン 36 ml 中 3 時間加熱還流した後、ベンゼンを留去すると黄色油状物質が得られた。この油状物質を乾燥エーテル 20 ml にて 2 回洗浄すると固状物質 1.7 g が得られた。この固状物質を水 100 ml に溶解し、六フッ化ヒ素酸カリ 14.8 g を含む水溶液 200 ml と混合した。混合液からただちに白色の沈殿 24 g が析出した。

#### 実施例 1

製造例 1 で得られたホスホニウム塩 3.0 重量部を ERL-4221 (脂環式エポキシ樹脂、ユニオンカーバイド社製) 100 重量部と混合し、約 0.5 g を 2 ml 容のガラス製サンプルビンに入

- 16 -

#### 実施例 5

実施例 4 に準じ、さらに安息香酸 3 重量部を添加し 190℃に加熱したところ約 1.5 分以内にゲル化が起こり固状物質が得られた。

#### 実施例 6

実施例 4 に準じさらにステアリン酸銅 3 重量部を加え 190℃に加熱したところ約 5 分でゲル化が起こり固状物質が得られた。

#### 実施例 7

実施例 4 に準じさらに、安息香酸銅 3 重量部を加え 190℃に加熱したところ約 3 分でゲル化が起こり固状物質が得られた。

#### 実施例 8

製造例 1 で得られたホスホニウム塩 3 重量部と OX-17910 重量部、EP-4100 90 重量部を混合し、190℃に加熱したところ約 10 分でゲル化が起こり固状物質が得られた。

#### 実施例 9

実施例 8 に準じ、さらに安息香酸またはクエン酸 3 重量部を添加し 190℃に加熱したとこ

- 17 -

- 103 -

- 18 -

る、いずれも約1分で硬化が起こり固状物質が得られた。

#### 実施例10

実施例8に準じさらに安息香酸銅3重量部を添加し、190℃に加熱したところ、約1分で固状物質が得られた。

#### 実施例11

実施例8に準じさらにステアリン酸銅3重量部を加え190℃に加熱したところ約2分でゲル化が起こり固状物質が得られた。

#### 実施例12

シアノメチルトリブチルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート3重量部とOY-179 100重量部を150℃に加熱したところ3分で非粘着性の硬化物が得られた。

#### 実施例13

実施例12に準じさらに安息香酸3重量部を加え150℃に加熱したところ1分以内に硬化が起こり、硬質の固型物が得られた。

#### 実施例14

- 19 -

た。また実施例12の配合物を同様の方法で測定したところ125℃で発熱を開始し139～150℃の間で発熱が最高となつた。

特許出願人 旭電化工業株式会社  
代理人 古 谷 馨

特開昭57-49613(6)

シアノメチルトリブチルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート3重量部、ペンタクロロチオフェノール5重量部及びOY-179 100重量部を混合し、190℃に加熱したところ約2分で硬質の固型物が得られた。

#### 実施例15

トリブチルアリルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート3重量部とOY-179 100重量部を混合し、190℃に加熱したところ約30分でゲル化が起こり、固状物質が得られた。

#### 実施例16

トリブチルカルボエトキシメチルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート3重量部をOY-179 100重量部と混合し170℃に加熱したところ約5分でゲル化が起こり、固型物が得られた。

#### 実施例17

実施例1の配合物を5mmアルミパンの上にとり5.0℃/分のスピードで昇温したところ148℃で発熱を開始し175℃で発熱は最高に達し

- 20 -